

轻轨混凝土梁面 Qttech-413 粘弹性防护材料耐腐蚀性能研究

吕平 冯艳珠 黄微波 张晓丽 马衍轩

(青岛理工大学功能材料研究所, 青岛, 266033)

摘要: 通过高浓度腐蚀溶液加速腐蚀的方法, 考察了 Qttech-413 粘弹性防护材料在海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 溶液中的耐腐蚀性能, 研究了材料 0、20、40、60 和 100d 时的力学性能变化, 并通过 ATR-FTIR 光谱观察其内部结构变化。实验结果表明, 在海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 溶液中浸泡 100d 后, 拉伸强度分别降低了 18.77%、20.43%和 38.33%, 断裂伸长率分别降低了 15.64%、18.28%、11.39%, 撕裂强度分别降低了 12.70%、12.88%、10.62%, 硬度变化较为稳定, 且通过 ATR-FTIR 分析, 其表面出现了些许降解变化, 而其化学键和内部结构未受到破坏, 仍具有良好性能。
关键词: 粘弹性防护材料; 耐腐蚀性能; 力学性能

Anti-corrosion Performance of Qttech-413ViscoelasticProtective

Materials Used in Light RailConcreteBeamSurface

Lyu Ping,FENG Yanzhu*, HUANG Weibo, ZhANG Xiaoli,MA Yanxuan

(Functional Materials Research Institute, Qingdao UniversityofTechnology,
Qingdao, 266033, China)

Abstract: The anti-corrosion performance ofQttech-413 viscoelastic protective materials were investigated through tensile test and FTIR . The tensilestrength change percentage , elongation at break change percentage , tear strength change percentage and molecular variation of internal structure of 0d、20d、40d、60d、100d immersed in Sea water, 5% Na₂SO₄ + 5% NaCl solution, 1.5% H₂SO₄ + 1.5% HNO₃ solution were discussed in the thesis. Soak after 100 days, the mechanical properties results show that the tensile strength decrease rate was 18.77%、20.43%和 38.33% immersed in Sea water, 5% Na₂SO₄ + 5% NaCl solution, 1.5% H₂SO₄ + 1.5% HNO₃solution,elongation at break decrease rate was 15.64%、18.28%、11.39%, the hardness decrease changed little. FTIR shows that the surface appeared a little degradation, its chemical bonds and internal structure is not damaged, still has good performance.

Key words:Viscoelastic Protective Materials,Anti-corrosion performance,Mechanical properties

1.前言

城际轨道交通建设是青岛市现建蓝色硅谷核心区的重要组成部分,为发挥其对城市建设的重大作用,对服役寿命提出较高要求。要达到百年寿命,重点在于提高混凝土的耐久性,耐久性是保证结构安全与服役寿命的重要基础,因此,在混凝土梁面上喷涂一层粘弹性防护材料,可有效阻挡水分及腐蚀介质向其内部的浸入^[1~2],达到大大提高结构耐久性的目的,且已在具体的防护工程中得到应用^[3~5]。

喷涂于混凝土梁面上的粘弹性防护材料,在其服役期间不仅承受车辆动荷载的影响,而且长期受海水、雨水的腐蚀作用,且水分是影响其耐久性的重要因素,要达到对结构的防护效果,材料自身需具有优异的耐腐蚀性能。为研究材料的耐腐蚀性能,根据青岛地理环境条件,本文选用 Qttech-413 粘弹性防护材料,海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液 1.5%H₂SO₄+

第一作者: 吕平, 女, 博士, 教授, 研究方向为新型建筑材料、混凝土耐久性防护

第二作者: 冯艳珠, 女, 硕士研究生, 土木工程专业, 青岛理工大学(山东省青岛市市北区抚顺路 11 号青岛理工大学 111 号信箱, 266033), 联系电话 18766251325, 邮箱 18766251325@163.com

国家自然科学基金: 纵贯海洋各腐蚀区带结构混凝土损伤演化与耐久性评估研究, 项目编号 51378269。

山东省优秀中青年科学家科研奖励基金: 防爆功能拉胀混凝土设计及其负泊松比效应机理研究, 项目编号: BS2014CL031。

1.5% HNO_3 溶液为腐蚀溶液，研究不同腐蚀介质对其拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、硬度及微观结构的影响。

2 实验方法

实验采用经快速喷涂成型的 Qtech-413 粘弹性防护材料，材料厚度 2.5~3.0 mm，在室温条件下养护 7d 后测试其性能。按照规范《GBT 16777-2008 建筑防水涂料实验方法》进行实验，拉伸实验将材料裁成哑铃型样片，撕裂实验时材料裁成直角型样片，待样片实验期满，将其表面清洗干净并晾干后，利用傅里叶变换红外光谱仪对样片进行 ATR-FTIR 分析。

在标准条件下，将试件分别放入海水、5% Na_2SO_4 +5% NaCl 溶液、1.5% H_2SO_4 +1.5% HNO_3 溶液中，液面高出试件表面 10 mm 以上，连续浸泡 0, 20, 40, 60 和 100d 后取出试件，用水将其冲洗干净并用布擦干，在标准条件下放置 24h 后测试其性能。

3 结果与讨论

喷涂于混凝土梁面上的防护材料，在结构自重影响下处于受压状态，在车辆动荷载影响下处于受弯状态，对材料的力学性质的要求较高，因此研究材料在腐蚀介质条件下的力学性质的变化具有重要意义，以海水、5% Na_2SO_4 +5% NaCl 溶液、1.5% H_2SO_4 +1.5% HNO_3 溶液为腐蚀溶液，对材料的耐腐蚀性能进行评价。

3.1 力学性质

对材料进行定期的跟踪测试并对其进行整理分析，表 1 表示地铁粘弹性材料在海水、5% Na_2SO_4 +5% NaCl 溶液、1.5% H_2SO_4 +1.5% HNO_3 中浸泡 0d、20d、40d、60d、100d 的力学性质变化。

表 1 材料在海水、5% Na_2SO_4 +5% NaCl 溶液、1.5% H_2SO_4 +1.5% HNO_3 中浸泡不同时间的力学性质变化

Table1Experimental result of materials after 0,20, 40, 60 and 100 days' immersed in Sea water,

| 5% Na_2SO_4 + 5% NaCl solution, 1.5% H_2SO_4 + 1.5% HNO_3 solution | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| Treatment) | 海水 (Sea water) | | | |
| | 拉伸强度 (Tensile strength) | 断裂伸长率 (Elongation at | 撕裂强度 (Tear | 邵氏 A 硬度 (Shore A |
| | /MPa | break)/% | strength)/N/mm | hardness) |
| 未处理 | 10.28 | 378.40 | 34.95 | 85 |
| 20d | 8.75 | 354.13 | 29.05 | 79 |
| 40d | 8.38 | 333.31 | 29.47 | 77 |
| 60d | 8.66 | 313.77 | 28.83 | 86 |
| 100d | 8.35 | 319.21 | 30.51 | 78 |
| 5% Na_2SO_4 +5% NaCl 溶液 (5% Na_2SO_4 + 5% NaCl solution) | | | | |
| 处理 (Treatment) | 拉伸强度 (Tensile strength) | 断裂伸长率 (Elongation at | 撕裂强度 (Tear strength) | 邵氏 A 硬度 (Shore A |
| | /MPa | break)/% | /N/mm | hardness) |
| 未处理 | 10.28 | 378.40 | 34.95 | 85 |
| 20d | 8.91 | 345.46 | 29.34 | 83 |
| 40d | 7.88 | 319.65 | 28.37 | 81 |
| 60d | 8.28 | 311.70 | 28.32 | 85 |
| 100d | 8.18 | 309.22 | 30.45 | 85 |
| 处理 | 1.5% H_2SO_4 +1.5% HNO_3 (1.5% H_2SO_4 + 1.5% HNO_3 solution) | | | |

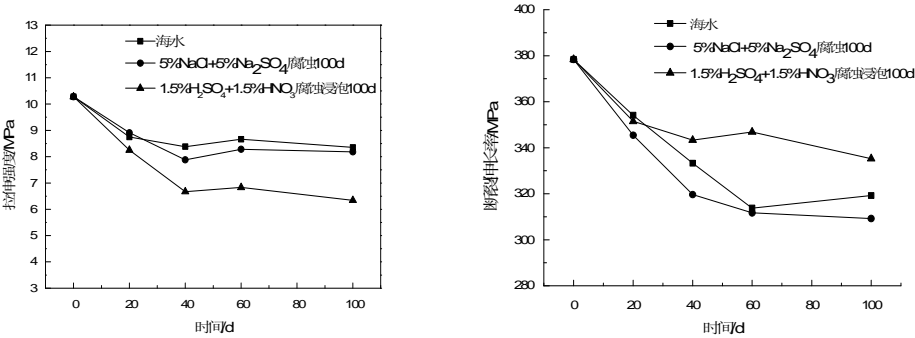
| (Treatment) | 拉伸强度 (Tensile strength) /MPa | 断裂伸长率 (Elongation at break)/% | 撕裂强度 (Tear strength) /N/mm | 邵氏 A 硬度 (Shore A hardness) |
|-------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 未处理 | 10.28 | 378.40 | 34.95 | 85 |
| 20d | 8.25 | 351.51 | 30.79 | 74 |
| 40d | 6.67 | 343.33 | 30.52 | 78 |
| 60d | 6.83 | 346.86 | 29.34 | 88 |
| 100d | 6.34 | 335.29 | 31.24 | 78 |

防护材料在海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 中浸泡一定时间后，拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、硬度（邵氏 A）均有不同程度的降低。其中材料在海水中浸泡 0，20，40，60 和 100d 时拉伸强度变化率分别为-14.88%、-18.48%、-15.76%、-18.77%，断裂伸长率变化率分别为-6.41%、-11.92%、-17.08%、-15.64%，撕裂强度变化率分别为-16.88%、-15.68%、-17.51%、-12.70%，硬度（邵氏 A）整体变化稳定，且变化率不大。由实验结果可知，防护材料在溶液腐蚀条件下 20d、40d 时拉伸强度、撕裂强度较未处理时有较大幅度的变化，而 60d 时测试指标下降幅度减小，且 100d 时有小幅度上升。整体而言，海水腐蚀环境对材料性能有较大的影响，根据青岛所处地理位置，材料在实际工程中应充分考虑海洋环境的影响。

防护材料在 5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液中浸泡 0d、20d、40d、60d、100d 时拉伸强度变化率分别为-13.33%、-23.35%、-19.46%、-20.43%，断裂伸长率变化率为-8.71%、-15.53%、-17.63%、-18.28%，撕裂强度变化率为-16.05%、-18.83%、-18.97%、-12.88%。

防护材料在 1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 溶液中浸泡 20d、40d、60、80、100d 时拉伸强度变化率分别为-19.75%、-35.12%、-33.56%、-38.33%，断裂伸长率变化率为-7.11%、-9.27%、-8.36%、-11.39%，撕裂强度变化率为-11.90%、-12.68%、-16.05%、-10.62%。

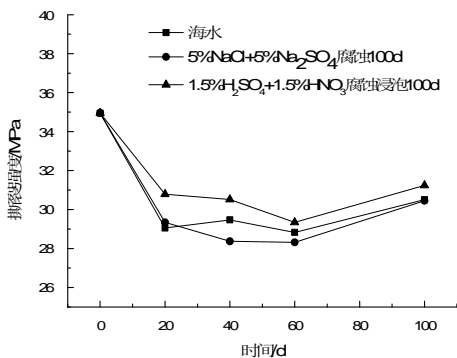
为更加直观的表现材料力学性能变化规律，笔者利用图 1 对其变化趋势进行了进一步说明。



(a)拉伸强度变化

(b)断裂伸长率变化

(a)Tensile strength change percentage (b) Elongation at break change percentage



(c)撕裂强度变化

(c)Tear strength change percentage

图 1Qtech-413 粘弹性防护材料在三种腐蚀介质中力学性能变化趋势
Fig.1 Mechanics performance trends in three kinds of corrosive solution
OfQtech-413 viscoelastic protective materials

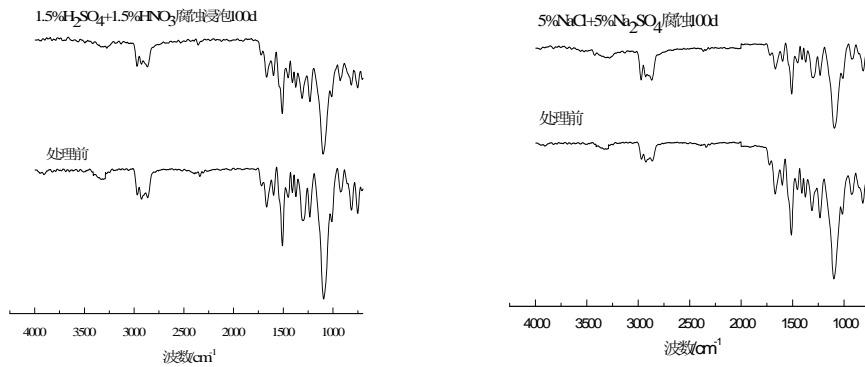
由图 1 数据的变化趋势可以看出，经海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 浸泡后，Qtech-413 地铁粘弹性防护材料拉伸强度受 1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 介质影响最为明显，100d 时拉伸强度达到 6.34 MPa，变化率为-38.33%。断裂伸长率、撕裂强度受 5%Na₂SO₄+5%NaCl 介质影响较大，100d 时断裂伸长率为 309.22%，变化率为-18.28%，撕裂强度为 30.45 MPa，变化率为-12.88%。材料性能发生变化的主要原因是 Qtech-413 粘弹性防护材料在喷涂成型时，其 A 组分异氰酸酯在与 B 组分氨类化合物发生反应前，与空气中的水分发生反应产生的 CO₂ 不能排出，使材料中出现微孔，在介质浸泡过程中，腐蚀介质通过微孔进入结构内部，使分子链发生了断裂，造成软段数量增加，从而其强度有所降低，且在 1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 溶液中分子链断裂较严重，软段数量增加最多，强度下降较快。相应的因 1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 溶液中软段增加，其断裂伸长率变化不明显，而海水与 5%Na₂SO₄+5%NaCl 介质的断裂伸长率变化较明显。在 100d 时其撕裂强度有所上升，是因为随着时间的推移，材料内部的 CO₂ 气体得以排除出，结构变得较致密。

为探索材料的耐腐蚀性能，本实验为加速腐蚀破坏实验，材料在三种高浓度腐蚀介质条件下性能有所降低，但在实际应用中，材料所处环境中介质浓度远远小于本实验介质浓度，材料的性能变化较为缓慢，且在实验进行 100d 时拉伸强度和断裂伸长率趋于稳定，撕裂强度还出现小幅度回升，表明材料在实际服役期间具有较高耐腐蚀性，可胜任结构的长年限防护工作。

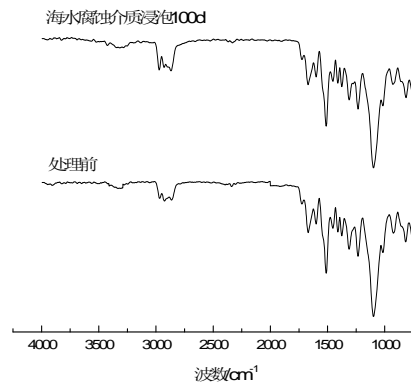
通过图 1 和表 1 结合分析可以得出，粘弹性防护材料在海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 浸泡 100d 后其拉伸强度、断裂伸长率及撕裂强度均有不同程度的降低，但研究其 100d 测试的各项性能指标发现，其性能虽有一定幅值降低，但其仍具有优异的服役性能，这与吕平^[6]的研究结论相一致。

3.2 ATR-FTIR 微观分析

由上述各介质中力学性能测试数据分析可得，在 3 种腐蚀溶液中其力学性能均有一定程度的下降，为研究材料的内部微观结构与力学性质的关系，笔者选择对处理前材料及在海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄ +1.5%HNO₃ 浸泡 100d 后的材料分别进行 FTIR 分析，试样介质浸泡前及介质浸泡后 100d 的 FTIR 图谱如图 2 所示。



(a) 1.5% H_2SO_4 + 1.5% HNO_3 溶液腐蚀前后 FTIR (b) 5% Na_2SO_4 + 5% NaCl 溶液腐蚀前后 FTIR 图
(a) FTIR spectra before and after immersion in 1.5% H_2SO_4 + 1.5% HNO_3 solution (b) FTIR spectra before and after immersion in 5% Na_2SO_4 + 5% NaCl solution



(c) 海水介质腐蚀前后 FTIR 图
(c) FTIR spectra before and after immersion in Sea water

图 2 Qtech-413 粘弹性防护材料在 3 种腐蚀介质浸泡 100d 前后 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra after immersion 100days' in three kinds of corrosive solution
Of Qtech-413 viscoelastic protective materials

由处理前材料的 FTIR 图显示, 3360 cm^{-1} 附近出现的为 N-H 伸缩振动峰, 2966.38 cm^{-1} ~2871.87 cm^{-1} 范围内的峰归于 $-\text{CH}_3$ 及 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动 (C-H 伸缩振动峰), 1600.84 cm^{-1} ~1701.13 cm^{-1} 归于 C=O 的特征峰, 1531.41 cm^{-1} 为 C-N 与 N-R 的伸缩振动峰, 上述的特征峰说明了材料中-NHCONH-脲键的存在。1100 cm^{-1} 为 C-O-C 的伸缩振动吸收峰。当地铁粘弹性材料经过海水、5% Na_2SO_4 + 5% NaCl 溶液、1.5% H_2SO_4 + 1.5% HNO_3 浸泡腐蚀 100d 后, 从图中可以看出, 3360 cm^{-1} 处的 N-H 振动峰减弱, 曲线段变得较为平滑, 而 2966.38 cm^{-1} ~2871.87 cm^{-1} 处的 C-H 伸缩振动峰、1600.84 cm^{-1} ~1701.13 cm^{-1} 处的 C=O 的特征峰及 1531.41 cm^{-1} 处的 C-N 与 N-R 伸缩振动峰有一定的减弱现象, 表明材料内部出现了化学键的断裂反应。通过分析, 材料在腐蚀介质浸泡后其 FTIR 的谱图趋势与各个特征峰的所处位置仍保持一致, 其某些特征峰的强度有减弱现象, 说明材料在腐蚀介质浸泡后在其表面出现了些许降解变化, 而其化学键和内部结构未受到破坏, 无溶胀破坏, 仍具有良好性能, 这与文献[7]中的研究结论相一致。

4 结论

(1) Qtech-413 粘弹性防护材料耐腐蚀性能优异, 经海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液、1.5% H₂SO₄+1.5%HNO₃ 浸泡 100d 后, Qtech-413 地铁粘弹性材料拉伸强度受 1.5% H₂SO₄+1.5%HNO₃ 介质影响最为明显, 100d 时拉伸强度达到 6.34 MPa, 变化率为-38.33%, 海水及 5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液的影响次之; 断裂伸长率、撕裂强度受 5%Na₂SO₄+5%NaCl 介质影响较大变化率为-18.28%, 撕裂强度变化率为-12.88%, 海水、5%Na₂SO₄+5%NaCl 溶液影响次之, 且硬度变化较稳定, 经微观测试, 其仅表面发生微小变化, 内部结构仍比较稳定, 性能较好。

(2) Qtech-413 粘弹性防护材料经腐蚀介质浸泡后仍具有较优异性能, 表明了其杰出的耐腐蚀性能, 且该材料还具有卓越的减振降噪性能, 因此, 是轻轨混凝土梁面防水与减振的高效防护材料。

参考文献

References

- [1]黄微波.喷涂纯聚脲弹性体技术 [M].北京:化学工业出版社,2005
Huang W B.Pure polyurea elastomer spraying technology[M].Beijing:Chemical Industry Press,2005
- [2]吕平,史世凡,向佳瑜.采用喷涂聚脲技术提高跨海大桥混凝土耐久性[J].混凝土,2012,08:119
Lyu P, Shi S F, Xiang J Y. Spray pure polyurea technology applied to improving the durability of concrete cross-sea bridge[J].Concrete,012,08:119
- [3]穆祥纯,杨扬.中外城市桥梁桥面防水理念的比较与技术创新[J].中国建筑防水, 2015,04: 23
Mu X C, Yang Y. Technological Innovation and Comparisons of City Bridge Floor Waterproofing Ideas between China and Foreign Countries[J].China Building Water Proofing,2015,04: 23
- [4]祝和权.高速铁路桥面聚脲防水层病害修补技术—防水层附着力试验研究[J].工程质量,2014,08:14
Zhu H Q. Technology of Disease Repair for Poly Urea Waterproof Layer on the Bridge Surface of High Speed Railway—Test Research of Adhesive Force of Waterproof Layer[J].Construction Quality,2014,08:14
- [5]李海扬.港珠澳大桥混凝土聚脲防护技术应用的研究[D].青岛:青岛理工大学,2014
Li Hai Y. Research on the application of polyurea protective technology for Hong Kong — Zhuhai — Macao bridge concrete[D].Qingdao:Qingdao University of Technology,2014
- [6]吕平,李志高,张静.聚脲涂层的耐酸、碱、盐腐蚀试验及结果[J].腐蚀与防护,2011,32(2):103
Lyu P, Li Z G, Zhang J. Anti-corrosion Behaviors of Polyurea Coating in Acid, Alkali and Salt Solution[J].Corros.Prot.,2011,32(2):103
- [7]吕平,何筱珊,黄微波.桥梁支座防护橡胶与 Qtech 纯聚脲耐介质腐蚀性能的研究[J].公路,2015,09:207
Lyu P, He X S, Huang W B. Study on Anti-corrosion Performance of Protective Materials Used in Bridge Bearings and Polyurea Qtech[J].Highway,2015,09:207